

541 663  
101541663

(12) NACH DEM VERTRETER ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENFASSUNG AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Juli 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/063239 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08F 267/04**, C11D 3/37, C08F 222/08, 8/14 (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014878

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 01 009.2 13. Januar 2003 (13.01.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE)**.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **DETERING, Jürgen [DE/DE]; Robert-Koch-Weg 5, 67117 Limburgerhof (DE). SCHNEIDER, Tanja [DE/DE]; Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). KLÜGLEIN, Matthias [DE/DE]; Ellerstadter Strasse 81, 67071 Ludwigshafen (DE). BAUM, Pia [DE/DE]; Mark-Aurel-Weg 10, 69469 Weinheim (DE).**

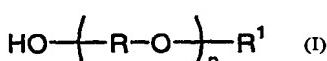
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PARTIALLY ESTERIFIED COPOLYMERS OF MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES, VINYLAROMATIC COMPOUNDS AND OTHER MONOETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS CONTAINING HETEROATOMS

(54) Bezeichnung: PARTIELL VERESTERTE COPOLYMERE VON MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN DICARBON-SÄUREANHYDRIDEN, VINYLAROMATISCHEN VERBINDUNGEN UND WEITERE HETEROATOME ENTHALTENDEN MONOETHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN MONOMEREN



(57) Abstract: The invention relates to copolymers which can be obtained by radical polymerisation of (A) at least one monoethylenically unsaturated C4-C8 dicarboxylic acid anhydride, (B) at least one vinylaromatic compound from the group containing styrol and substituted styrols, and (C) at least one monoethylenically unsaturated monomer which contains at least one heteroatom and is different from (A); by partial esterification of the obtained copolymers with (D) alcohol alkoxylates of formula (I) wherein the variables have the following designations: R represents C2-C6 alkylene radicals which can be the same or different for n > 1, R<sup>1</sup> represents C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alkyl, and n represents a number between 1 and 200; and as desired, by hydrolysis of the anhydride groups still contained in the copolymers in order to form carboxyl groups. The invention also relates to the use of said copolymers as additives for washing and cleaning products.

WO 2004/063239 A1

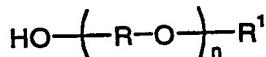
(57) Zusammenfassung: Copolymere, erhältlich durch radikalische Polymerisation von (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C4-C8-Dicarbonsäureanhydrid, (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist, und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymeren mit (D) Alkoholalkoxylaten der Formel (I) in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R C2-C6-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können; R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl; n 1 bis 200, sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen, sowie Verwendung der Copolymeren als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

BEST AVAILABLE COPY

Partiell veresterte Copolymeren von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

### Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymeren, die durch radikalische Polymerisation von
- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,
  - (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- 10 (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,
- und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymeren mit
- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



- 15 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;  
 R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;  
 n 1 bis 200,

- sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen erhältlich sind.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Copolymeren als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere als vergrauungsinhibierender sowie waschkraftverstärkender Zusatz in Waschmitteln, sowie feste und flüssige Waschmittel, die die Copolymeren als Zusatz enthalten.

- 25 Beim Waschprozeß unterscheidet man zwischen Primär- und Sekundärwaschwirkung. Unter Primärwaschwirkung versteht man die eigentliche Schmutzentfernung vom textilen Waschgut. Unter Sekundärwaschwirkung wird die Verhinderung der Effekte verstanden, die durch Wiederablagerung des abgelösten Schmutzes aus der Waschflotte auf das Gewebe zustande kommen. Die Textilien vergrauen zunehmend von Waschgang zu Waschgang, wobei dieser schleichende Vergrauungsprozeß kaum rückgängig

gemacht werden kann. Um Textilien aus Baumwolle vor Vergrauung zu schützen, werden dem Waschmittel häufig Natriumsalze der Carboxymethylcellulose (CMC) zugesetzt. Auch Polyacrylsäuren und Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere wirken vergrauungsinhibierend. Die Wirkung der genannten Polymere ist jedoch bei tonhaltigem Schmutz nicht zufriedenstellend.

In den EP-A-945 473 und 945 501 werden Propfcopolymere von Styrol, Maleinsäure-anhydrid und Polyethylenglykolen beschrieben, die als schmutzabweisender Zusatz in Reinigungsformulierungen bzw. Waschmitteln eingesetzt werden.

Aus der US-A-3 485 762 sind Waschmittelzusammensetzungen bekannt, die Ammoniumsalze eines teilweise mit einem nichtionischen Tensid veresterten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers als Waschkraftverstärker enthalten.

Teilweise mit Polyethylenglykolen veresterte Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind weiterhin auch aus der EP-A-306 449 bekannt, nach der sie als Zementverflüssiger verwendet werden können.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, polymere Waschmitteladditive zur Verfügung zu stellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften auszeichnen, vor allem verbesserte Primär- und Sekundärwaschwirkung aufweisen, und sich leicht und stabil in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten lassen.

- Demgemäß wurden Copolymere gefunden, die durch radikalische Polymerisation von
- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,
- (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,
- und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymere mit
- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;  
n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen erhältlich sind.

- 5 In der Regel weisen die erfindungsgemäßen Copolymeren folgende Zusammensetzung auf: Die Molverhältnisse von (B) zu (A) sowie von (C) zu (A) liegen jeweils im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1, wobei das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) 20 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

Dabei ist für das Molverhältnis von (B) zu (A) ein Bereich von 0,2 : 1 bis 5 : 1 bevorzugt und von 0,3 : 1 bis 3 : 1 besonders bevorzugt.

10 Das Molverhältnis von (C) zu (A) liegt vorzugsweise bei 0,1 : 1 bis 5 : 1, insbesondere bei 0,1 : 1 bis 3 : 1.

Das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) beträgt bevorzugt 10:1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 6 : 1 bis 1 : 1.

- 15 Als Monomer (A) werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als Beispiele seien im einzelnen Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citracon-säureanhydrid und Methylenmalonsäureanhydrid genannt. Bevorzugt sind dabei Itaconsäureanhydrid und insbesondere Maleinsäureanhydrid.

- 20 Als vinylaromatische Monomere (B) kommen Styrol und substituierte Styrole, wie Alkylstyrole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole, z.B. Methylstyrole und Ethylstyrole, Styrolsulfonsäuren und deren Salze und halogenierte Styrole, insbesondere Chlorstyrole, zum Einsatz, wobei unsubstituiertes Styrol ganz besonders bevorzugt ist.

- 25 Als Monomer (C) sind eine Reihe von monoethylenisch ungesättigten, mindestens ein Heteroatom aufweisenden Verbindungen geeignet. Die Heteroatome, z.B. Stickstoff- oder Sauerstoffatom, können dabei in die Kohlenstoffkette eingebaut sein oder in Form einer funktionellen Gruppe, z.B. einer Carboxyl-, Ester-, Amid- oder Cyanogruppe, vorliegen.

Als Beispiele für besonders geeignete Monomere (C) seien genannt:

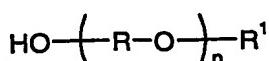
- 30 - monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure und insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure;

- C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, insbesondere (Meth)Acrylsäureester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Lauryl-, iso-Bornyl-, Cetyl-, Palmityl- und Stearyl(meth)acrylat, basische Ester dieser Carbonsäuren, insbesondere Dialkylaminoalkyl(meth)-acrylate, wie Dimethyl- und Diethylaminoethyl(meth)acrylat und Dimethyl- und Diethylaminopropyl(meth)acrylat, sowie deren Salze, und Ester mit Methylpolyalkylenglykolen, wie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylate mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 200 bis 5000;
- 5 - (Meth)Acrylamide, wie (Meth)Acrylamid, N-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl)- und N,N-Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)-(meth)acrylamide, wie N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N-Propyl-, N-tert.-Butyl-, N-tert.-Octyl- und N-Undecyl(meth)acrylamid, deren Ethoxylierungsprodukte, wie Methylpolyethylenglykol(meth)acrylamide mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 200 bis 5000, und basische Amide dieser Carbonsäuren, insbesondere N,N-(Di-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl)amino-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl(meth)acrylamide, wie Dimethyl- und Diethylaminoethyl(meth)acrylamid und Dimethyl- und Diethylaminopropyl(meth)acrylamid;
- 10 - Vinylester von C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>14</sub>-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat und Vinylaurat;
- 15 - Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-alkylether, insbesondere Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylether, wie Vinylmethyl-ether, Vinylethylether, Vinyl-n-propylether, Vinyl-iso-propylether, Vinyl-n-butylether, Vinyl-iso-butylether, Vinyl-2-ethylhexylether und Vinyloctadecylether;
- 20 - N-Vinylamide und N-Vinylactame, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-piperidon und N-Vinylcaprolactam;
- 25 - Allylalkoholalkoxylate der Formel H-(O-R')<sub>m</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> (R': lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylen, bevorzugt Ethylen oder Propylen; m: 1 bis 500, bevorzugt 2 bis 300);
- 30 - vinylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, wie 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin und N-Vinyl-2-methylimidazolin;
- Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Bevorzugte Monomere (C) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)Acrylsäureester und -amide, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat und Acrylamid, Vinylalkyl-ether, insbesondere Vinyl-n-butylether und Vinyl-iso-butylether, N-Vinylamide, insbe-

sondere N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon, und vinylsubstituierte Stickstoffheterocyclen, insbesondere 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

Als Veresterungskomponente (D) werden Alkoholalkoxylate der Formel I



5 eingesetzt.

R bedeutet dabei lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, vorzugsweise Ethylen, Propylen oder Butylen. Die Reste R können für n > 1 gleich oder verschieden sein. Verschiedene Reste R können blockweise oder statistisch angeordnet sein.

R<sup>1</sup> steht für lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen.

10 n bedeutet schließlich 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 50.

Beispiele für besonders geeignete Komponenten (D) sind:

- einseitig mit Methylengruppen verschlossene Polyethylenglycole der Formel I, in der n 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 100 und besonders bevorzugt 4 bis 50 bedeutet;
- einseitig mit Methylengruppen verschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 15 300 bis 5000;
- einseitig mit Methylengruppen verschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 300 bis 5000;
- 20 - alkoxylierte C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, z.B. C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten, C<sub>13</sub>-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten, C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Fettalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten, C<sub>10</sub>-Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten, C<sub>10</sub>-Guerbetalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten, C<sub>9</sub>C<sub>11</sub>-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten,

C<sub>13</sub>C<sub>15</sub>-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten,  
C<sub>4</sub>C<sub>8</sub>-Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten.



Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Copolymeren keine Anhydridgruppen, d.h. nicht veresterte Anhydridgruppen werden zu Carboxylgruppen hydrolysiert. Die Hydrolyse kann mit Wasser oder vor allem mit wäßrigen Basen erfolgen, wodurch die Carboxylgruppen in die entsprechenden Salze überführt werden.

- 10 Carboxylgruppen in die entsprechenden Salze überführt werden.

Die K-Werte der erfindungsgemäßen Copolymeren betragen üblicherweise 6 bis 200, insbesondere 10 bis 100 (gemessen nach H. Fikentscher bei 25°C in Wasser und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren kann durch Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation oder lösungsmittelfrei durch Massepolymerisation der Monomere (A), (B) und (C) und anschließende partielle Veresterung mit (D) sowie gewünschtenfalls Hydrolyse erfolgen.

- Als Lösungsmittel kommen dabei polare, gegenüber den Säureanhydriden (A) inerte Lösungsmittel in Betracht, z.B. Aceton, Tetrahydrofuran oder Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, Xylool oder aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C, innerhalb von 0,5 bis 12 h, bevorzugt 1 bis 8 h und besonders bevorzugt 1 bis 5 h.

Die Polymerisation wird bei allen Verfahren mit Hilfe von Polymerisationsinitiatoren ausgelöst. Als Polymerisationsinitiatoren kommen dabei sämtliche in Radikale zerfallende Verbindungen in Betracht, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Redoxinitiatoren und Azoverbindungen, wie Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxiddicarbonat, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril). Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomere (A), (B) und (C), eingesetzt.

Die Veresterung der Copolymeren mit dem Alkoholalkoxylat (D) kann in inerten Lösungs- oder Quellungsmitteln, wie Aceton, Methylketon, Tetrahydrofuran, Toluol, Xylool oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, oder in Masse durchgeführt werden. Die Menge an (D) wird dabei so gewählt, daß nur eine partielle Veresterung der Copolymeren eintritt. Die Veresterung kann durch Zusatz von Katalysatoren, insbesondere sauren Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern, beschleunigt werden.

Nach der Veresterung werden die Lösungsmittel - sofern sie verwendet werden - aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Bei Bedarf werden die erhaltenen partiell veresterten Copolymeren in Wasser unter Zusatz von Basen gelöst. Hierbei werden noch vorhandene Anhydridgruppen hydrolysiert und in Carboxylatgruppen überführt. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Amine und Alkanolamine. Der pH-Wert der so erhaltenen Copolymer-Lösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 10 und vorzugsweise 5 bis 8.

Besonders vorteilhaft wird das Alkoholalkoxylat (D) selbst als Lösungs- oder Verdünnungsmittel für die Copolymerisation von (A), (B) und (C) verwendet. Nach erfolgter Copolymerisation kann die Umsetzung mit (D) durch Temperaturerhöhung und/oder Zugabe von Katalysatoren gestartet bzw. vervollständigt werden. Die beim Einsatz anderer Lösungsmittel erforderliche Lösungsmittelabtrennung, z.B. durch Abdestillieren, entfällt hierbei. Bei dieser Vorgehensweise können auch zu einem geringen Anteil Ppropfprodukte der Reaktionspartner entstehen.

Es ist auch möglich, die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymeren zunächst zu hydrolysieren, so daß sämtliche Anhydridgruppen als Carboxylgruppen vorliegen, und dann die Veresterung mit (D) nach bekannten Methoden durchzuführen. Bevorzugt wird jedoch die oben beschriebene Arbeitsweise.

Weiterhin sind die erfindungsgemäß Copolymeren auch dadurch erhältlich, daß man (A) und (D) zunächst zu monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Diestern umsetzt und diese dann mit (B) und (C) copolymerisiert, wobei man die Reaktion so führt, daß 5 bis 80% der im erfindungsgemäß Copolymer enthaltenen Carboxylgruppen verestert vorliegen.

Die erfindungsgemäß Copolymeren eignen sich vorteilhaft als Zusatz für Reinigungsmittel, insbesondere Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie Geschirrspül- und Haushaltsreiniger, und Waschmittel.

Die erfindungsgemäß Copolymeren zeichnen sich dabei insbesondere durch folgende vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus, die sie für den Einsatz in Waschmitteln besonders geeignet machen: Sie dispergieren Schmutzpartikel hervorragend und ver-

hindern so während des Waschens eine Wiederablagerung des Schmutzes auf dem Gewebe. Sie beugen damit einer Vergrauung der Textilien vor. Außerdem verbessern sie die Primärwaschkraft sowohl von flüssigen als auch von festen Waschmitteln. Dies gilt besonders für partikuläre Anschmutzungen, aber auch hydrophobe, öl- und fetthaltige Gewebeanschmutzungen werden leichter entfernt. Zudem lassen sie sich problemlos in feste und flüssige Waschmittelformulierungen einarbeiten. Dabei ist hervorzuheben, daß Stabilität und Homogenität der Flüssigwaschmittel durch die erfindungsgemäßen Copolymeren nicht beeinträchtigt werden. Unerwünschte Phasenbildungen und Ausfällungen werden auch bei längerer Lagerung nicht beobachtet.

10 Gegenstand der Erfindung sind demgemäß auch Waschmittelformulierungen, die die erfindungsgemäßen Copolymeren als Zusatz enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymeren können dabei in Form der freien Säuren oder in partiell oder vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß feste Waschmittelformulierungen enthalten insbesondere folgende  
15 Komponenten:

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,
- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- 20 (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
- (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,

25 wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.

Die erfindungsgemäßen festen Waschmittelformulierungen können in Pulver-, Granulat-, Extrudat- oder Tablettenform vorliegen.

Erfindungsgemäß flüssige Waschmittelformulierungen haben vorzugsweise folgende  
30 Zusammensetzung:

- (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,

- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- 5 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- 10 (f) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Als nichtionische Tenside (b) eignen sich dabei vor allem:

- Alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymeren vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.
- Alkylphenolalkoxylate, insbesondere Alkylphenoletethoxylate, die C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten.
- Alkylpolyglucoside, die C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten.
- N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymeren aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

25 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:

- Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere C<sub>9</sub>C<sub>11</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>C<sub>14</sub>-Alkoholsulfate, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylssulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylssulfat und Talgfettalkoholsulfat.
- 30 - Sulfatierte alkoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-

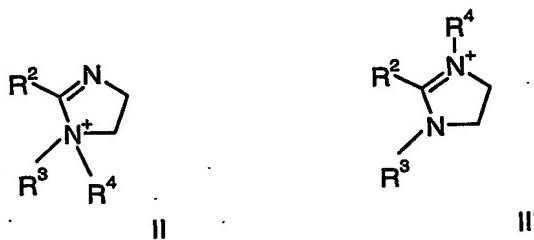
vorzugsweise einen C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid.

- Lineare C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.
- 5 - Alkansulfonate, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate.
- Seifen, wie die Na- und K-Salze von C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind dabei z.B. Alkalimetallionen, wie Natrium, Kalium 10 und Lithium, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)-ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

- C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-Alkylamine;
- N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)ammoniumsalze;
- 15 - mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
- Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren verestert sind;
- Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliniumsalze der Formeln II oder III



20

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl;

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl;

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder ein Rest R<sup>2</sup>-(CO)-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>- (X:-O- oder -NH-;

25

p: 2 oder 3),

wobei mindestens ein Rest  $R^2$   $C_7-C_{22}$ -Alkyl ist.

Als anorganische Builder eignen sich insbesondere:

- Kristalline und amorphe Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften, wie vor allem Zeolithe: Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere die Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist.
- Kristalline Silikate, wie insbesondere Disilikate und Schichtsilikate, z.B.  $\delta$ - und  $\beta$ - $Na_2Si_2O_5$ . Die Silikate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, bevorzugt sind die Na-, Li- und Mg-Silicate.
- Amorphe Silikate, wie Natriummetasilikat und amorphes Disilikat.
- Carbonate und Hydrogencarbonate: Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonate und -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat.
- Polyphosphate, wie Pentanatriumtriphosphat.

Als organische Cobuilder eignen sich vor allem:

- Niedermolekulare Carbonsäuren, wie Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure, z. B. Agaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Imidodibernsteinsäure, Oxyddibernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetraacarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und Aminopolycarbonsäuren, z.B. Nitritriessigsäure,  $\beta$ -Alanindiessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Ethyldiamindibernsteinsäure und Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.
- Oligomere und polymere Carbonsäuren, wie Homopolymere von Acrylsäure und Asparaginsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder  $C_2-C_{22}$ -Olefinen, z.B. Isobuten oder langketigen  $\alpha$ -Olefinen, Vinyl- $C_1-C_8$ -alkylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)Acrylsäureester von  $C_1-C_8$ -Alkoholen und Styrol. Bevorzugt sind die Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäure. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt.

Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, wie Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumcarbonat-Perhydrat, und Percarbonsäuren, wie Phthalimidopercapronsäure.

- Als Bleichaktivatoren eignen sich z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED),  
5 Natrium-p-nanoyloxybenzolsulfonat und N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen.

- Geeignete Farübertragungsinhibitoren sind beispielsweise Homo-, Co- und Ppropfpolymere von 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid. Auch mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymeren des 4-Vinylpyridins eignen sich  
10 als Farübertragungsinhibitoren.

Waschmittelinhaltsstoffe sind im übrigen allgemein bekannt. Detaillierte Beschreibungen sind z. B. in den WO-A-99/06524 und 99/04313; in Liquid Detergents, Editor: Kuo-  
15 Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, p. 272-304, zu finden.

### Beispiele

#### I. Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymeren

##### Copolymere 1 bis 9

- 20 108 g (1,10 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) wurden in  $x_1$  g ( $x_2$  mol) des Alkoholalkoxylats (D) gelöst und unter Stickstoff und Röhren auf 90°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 2 h 6 g tert.-Butylperoctoat, gelöst in einen geringen Teilmenge des Alkoholalkoxylats (D), und eine Lösung von  $y_1$  g ( $y_2$  mol) des Monomeren (C) in  $z_1$  g ( $z_2$  mol) Styrol langsam zugetropft.  
25 Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 h bei 150°C gerührt. Das entstandene Öl wurde in 500 g Wasser aufgenommen, und die Lösung wurde mit Natronlauge auf pH 6-7 eingestellt.

Es wurden 30 bis 45 gew.-%ige dünnviskose Polymerlösungen erhalten. Die K-Werte der hergestellten Copolymeren wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 761-774 (1932) in wässriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-% bestimmt.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Als Alkoholalkoxylate (D) wurden eingesetzt:

D1: Methylpolyethylen glykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 500

5 D2: Methylpolyethylen glykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000

D3: Ethoxylierter  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (7 mol EO/mol)

Tabelle 1

Copo- lymer	$x_1$ g ( $x_2$ mol)	D	$y_1$ g ( $y_2$ mol)	Monomer C	$z_1$ g ( $z_2$ mol)	K- Wert
1	550 (1,10)	D1	12 (0,14)	Acrylsäure	100 (0,96)	36
2	550 (1,10)	D1	11 (0,11)	n-Butylvinylether	102 (1,00)	13
3	550 (1,10)	D1	50 (0,12)	Allylalkoholethoxylat (10 mol EO/mol)	102 (1,00)	20
4	550 (1,10)	D1	28 (0,28)	Methylmethacrylat	86 (0,84)	25
5	550 (1,10)	D1	12 (0,11)	N-Vinylpyrrolidon	102 (1,00)	43
6	550 (0,55)	D2	16 (0,22)	Acrylsäure	92 (0,90)	51
7	560 (1,10)	D3	16 (0,22)	Acrylsäure	92 (0,90)	48
8	550 (1,10)	D1	79 (1,10)	Acrylsäure	115 (1,12)	51
9	1100 (1,10)	D2	159 (2,20)	Acrylsäure	229 (2,20)	43

#### Copolymere 10 bis 14

10 a) Herstellung der Vorprodukte

a1) Vorprodukt VP1 für Copolymer 10 bis 12:

194 g (2,11 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) und 20 g Polyethylvinylether (K-Wert 50, 1 gew.-%ig in Cyclohexan bei 25°C nach H. Fikentscher) wurden in 900 g Xylol gelöst

und unter Stickstoff und Röhren auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 4

15 h parallel ein Gemisch aus 220 g (2,16 mol) Styrol und 158 g (2,20 mol) Acrylsäure sowie eine Lösung von 4 g Di-tert.-Butylperoxid in 36 g Xylol zugegeben.

Nach einstündigem Nachröhren bei 140°C und Abkühlen auf 50°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Polymers betrug 15,9

20 (1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C).

a2) Vorprodukt VP2 für Copolymeren 13 und 14:

228 g (2,32 mol) Maleinsäureanhydrid (A1) und 20 g Polyethylvinylether (K-Wert 50, 1 gew.-%ig in Cyclohexan bei 25°C nach H. Fikentscher) wurden in 1100 g Xylool gelöst und unter Stickstoff und Röhren auf 140°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden in 4 h parallel ein Gemisch aus 230 g (2,25 mol) Styrol und 1300 g (18,06 mol) Acrylsäure sowie eine Lösung von 12 g Di-tert.-Butylperoxid in 140 g Xylool zugegeben.

Nach einstündigem Nachröhren bei 140°C und Abkühlen auf 50°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der K-Wert des in Form eines weißen Pulvers vorliegenden Polymers betrug 24,2 (1 gew.-%ig in Cyclohexanon bei 25°C).

b) Umsetzung der Vorprodukte zu den Copolymeren

Zur Herstellung der Copolymeren 10 bis 14 wurden jeweils ein Gemisch aus den Vorprodukten VP1 bzw. VP2 und x mol des Alkoholalkoxylats (D) pro mol Maleinsäureanhydrid unter Stickstoff und Röhren auf 170°C erhitzt.

Nach vierstündigem Röhren bei 170°C und Abkühlen auf 50°C wurde das erhaltene Öl mit Natronlauge dispergiert. Das Molverhältnis Natronlauge zu (Maleinsäureanhydrid + Acrylsäure) betrug 0,6 : 1,0, so daß 30 bis 40 gew.-%ige Dispersionen der Copolymeren mit einem pH-Wert von 6 bis 7 erhalten wurden.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Als Alkoholalkoxylate (D) wurden eingesetzt:

D2: Methylpolyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000

D3: Ethoxylierter  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (7 mol EO/mol)

D4: Statistisches Butylpolyalkylen-glykol-Mischpolymerisat (EO : PO im Gewichtsverhältnis 1 : 1) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000

D5:  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (5 mol PO/mol, 5 mol EO/mol)

D6:  $C_{13}C_{15}$ -Oxoalkohol (12 mol EO/mol, 3 mol PO/mol)

Tabelle 2

Copolymer	Vorprodukt	x mol/mol MSA	Alkoholalkoxylat	K-Wert
10	VP1	0,75	D4	32
11	VP1	0,75	D5	35
12	VP1	1,0	D3	29
13	VP2	1,0	D2	43
14	VP2	1,0	D6	36

## II. Anwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Waschmitteln

Primär- und Sekundärwaschwirkung der erfindungsgemäßen Copolymeren wurde bestimmt.

Für die Waschversuche wurden drei feste Waschmittelformulierungen (WM 1 bis 3) und 2 flüssige Waschmittelformulierungen (WM 4 und 5) verwendet, deren Zusammensetzung in Tabelle 3 wiedergegeben ist. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

10 Tabelle 3

Inhaltsstoffe	WM 1 [Gew.-%]	WM 2 [Gew.-%]	WM 3 [Gew.-%]	WM 4 [Gew.-%]	WM 5 [Gew.-%]
lineares Alkylbenzolsulfonat	5,0	0,8	7,0		
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfat		12,0		26,7	6,1
C <sub>12</sub> -Fettalkoholsulfat x 2 EO				7,1	
C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -Oxoalkohol x 7 EO	5,0	4,7	7,0		
C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -Fettalkohol x 7 EO				6,0	26,0
Seife	1,4	0,4	0,8		
Kokosfettsäure				5,0	14,3
Kaliumhydroxid				1,4	5,4
Natriumcitrat x 2 H <sub>2</sub> O		5,0	10,0	2,1	4,1
Zeolith A	30,0	15,0			
Schichtsilikat SKS 6		14,0			
Natriumcarbonat	12,0		20,0		1,4
Natriumhydrogencarbonat		9,0			
Natriummetasilikat x 5 H <sub>2</sub> O	3,6				
Natriumdisilikat			5,0		
Dinatriumtetraborat				2,2	

Natriumperboratmonohydrat	20,0				
Natriumpercarbonat		18,0	15,0		
Tetraacetylenthylendiamin	6,0	4,5	4,0		
Methylpropylglykol				10	
Ethanol					2
Natriumsulfat	7,0	3,2	25,0		
Magnesiumsilikat		0,8			
Wasser	auf 100				

Tabelle 4

Waschbedingungen	
Gerät	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, USA
Waschflotte	250 ml
Waschdauer	30 min bei 40°C
Waschmitteldosierung	4,5 g/l
Wasserhärte	3 mmol/l Ca : Mg : HCO <sub>3</sub> 4 : 1 : 8
Flottenverhältnis	1 : 12,5
Waschzyklen	1
Copolymerzugabe	2,5 Gew.-%, bezogen auf das jeweilige WM
Prüfgewebe	5,0 g Baumwollgewebe 221 (gebleicht, Flächengewicht 132 g/m <sup>2</sup> ) 5,0 g Mischgewebe 768 (65:35 PES:BW, gebleicht, Flächengewicht 155 g/m <sup>2</sup> )
Schmutzgewebe	10 g Baumwollgewebe 290 (Körperware, gebleicht, Flächengewicht 193 g/m <sup>2</sup> ), angeschmutzt mit einer 1:1:1-Mischung aus 3 Tonsorten (Na/Al-Silikatanteil des Schmutzgewebes 4,53 Gew.-%)
Tonsorten	Niederahrer rotbrennender Ton 178/RI Hessischer braunbrennender Manganton 262 Gelbbrennender Ton 158/G alle Fa. Jäger KG, Hilgert, Deutschland

- Zur Ermittlung der Primärwaschwirkung wurde der Weißgrad des Schmutzgewebes
- 5 vor und nach dem Waschen mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Das Primärwaschvermögen ist umso besser, je höher der Remissionswert ist.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 290
		Remission in %
ungewaschen		16,3
WM 1	ohne	21,9
WM 1	Copolymer 4	24,4
WM 1	Copolymer 7	23,8
WM 1	Copolymer 12	25,0
WM 2	ohne	22,0
WM 2	Copolymer 2	24,0
WM 2	Copolymer 5	24,9
WM 4	ohne	21,2
WM 4	Copolymer 1	23,0
WM 4	Copolymer 4	23,5
WM 4	Copolymer 7	22,9
WM 5	ohne	21,3
WM 5	Copolymer 2	22,8
WM 5	Copolymer 4	23,3
WM 5	Copolymer 14	23,9

Zur Ermittlung der Sekundärwaschwirkung wurde die Vergrauung der weißen Prüfwebe durch Weißgradbestimmung vor und nach der Wäsche mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho 2000) anhand der Remission (%) gemessen. Je höher der Abfall im Weißgrad ist, desto stärker ist die Vergrauung des Gewebes und umgekehrt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768
		Remission in %	Remission in %
ungewaschen		83,2	84,9
WM 1	ohne	55,2	55,4
WM 1	Copolymer 1	59,9	60,5
WM 1	Copolymer 4	61,0	61,9
WM 1	Copolymer 5	60,9	61,1
WM 1	Copolymer 6	59,2	61,0
WM 1	Copolymer 8	63,1	61,8
WM 1	Copolymer 9	62,4	61,2
WM 1	Copolymer 12	60,8	61,2
WM 2	ohne	54,3	55,5
WM 2	Copolymer 1	60,5	60,6
WM 2	Copolymer 2	60,1	59,7
WM 2	Copolymer 3	59,6	61,1
WM 2	Copolymer 10	60,7	60,2
WM 2	Copolymer 11	59,3	58,5
WM 3	ohne	51,4	52,1
WM 3	Copolymer 1	55,5	54,2
WM 3	Copolymer 8	57,5	58,1
WM 3	Copolymer 13	56,9	56,5
WM 4	ohne	48,4	54,8
WM 4	Copolymer 1	59,5	60,6
WM 4	Copolymer 4	56,6	59,3
WM 4	Copolymer 5	58,0	60,1
WM 4	Copolymer 6	60,3	58,9
WM 4	Copolymer 8	57,4	57,4
WM 4	Copolymer 9	58,4	56,9
WM 5	ohne	53,4	46,7
WM 5	Copolymer 2	59,5	54,9
Waschmittel	Zusatz Copolymer (2,5 Gew.-%)	BW 221	MG 768

		Remission in %	Remission in %
WM 5	Copolymer 4	59,2	58,0
WM 5	Copolymer 5	29,3	55,3

Zur Beurteilung der Stabilität der Copolymeren in unterschiedlichen Flüssigwaschmittel-formulierungen wurde jeweils 1 Gew.-% Copolymer in das Flüssigwaschmittel einformuliert und eine visuelle Beurteilung hinsichtlich Phasenseparation, Trübung, Inkompatibilitäten, usw. vorgenommen.

Die Stabilitätstests wurden mit den flüssigen Waschmittelformulierungen WM 4 und 5 durchgeführt.

In Tabelle 7 sind die visuellen Beurteilungen nach 4 Wochen Lagerung bei 40°C zusammengestellt.

10 Tabelle 7

Copolymer	WM 4	WM 5
ohne	klar	klar
Copolymer 2	klar	klar
Copolymer 3	klar	klar
Copolymer 4	Schlieren	klar
Copolymer 5	klar	klar
Copolymer 8	klar	klar
Copolymer 9	klar	klar
Copolymer 13	klar	klar

## Patentansprüche

1. Copolymeren, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

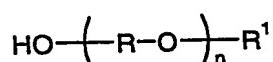
(A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure-anhydrid,

5 (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und

(C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymeren mit

10 (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;

15 n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen.

2. Copolymeren nach Anspruch 1, bei denen die Molverhältnisse von (B) zu (A) und von (C) zu (A) jeweils im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 liegen und das Molverhältnis von [(B) + (C)] zu (A) 20 : 1 bis 1 : 2 beträgt.

20 3. Copolymeren nach Anspruch 1 oder 2, bei denen 5 bis 80% der enthaltenen Carboxylgruppen verestert sind.

4. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die noch enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen hydrolysiert sind.

25 5. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4, die als Monomer (A) Maleinsäureanhydrid enthalten.

6. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 5, die als Monomer (B) Styrol enthalten.

7. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 6, die als Monomer (C) (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylsäureester oder -amide, Vinylalkylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin enthalten.
8. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.
9. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als vergrauungsinhibierender Zusatz in Waschmitteln.
10. Verwendung von Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als waschkraftverstärkender Zusatz in Waschmitteln.
11. Waschmittelformulierungen, die Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 als Zusatz enthalten.
12. Feste Waschmittelformulierungen, enthaltend
  - (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,
  - (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
  - (c) 0,5 bis 50 Gew.-% eines anorganischen Builders,
  - (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders und
  - (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silcone, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,
- 25 wobei die Summe der Komponenten (a) bis (e) 100 Gew.-% ergibt.
13. Flüssige Waschmittelformulierungen, enthaltend
  - (a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines Copolymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 7,

- (b) 0,5 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen, anionischen und/oder kationischen Tensids,
- (c) 0 bis 20 Gew.-% eines anorganischen Builders,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines organischen Cobuilders,
- 5 (e) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe, wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbübertragungsinhibitoren, weitere Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Faser- und Farbschutzadditive, Silicone, Farbstoffe, Bakterizide, organische Lösungsmittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- 10 (f) 0 bis 99,45 Gew.-% Wasser.

Partiell veresterte Copolymeren von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, vinylaromatischen Verbindungen und weitere Heteroatome enthaltenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren

Zusammenfassung

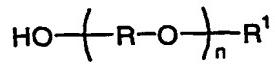
5 Copolymeren, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- (A) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydrid,
- (B) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung aus der Gruppe Styrol und substituierte Styrole und
- (C) mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens ein Heteroatom enthält und von (A) verschieden ist,

10

und partielle Veresterung der erhaltenen Copolymeren mit

- (D) Alkoholalkoxylaten der Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15 R C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenreste, die für n > 1 gleich oder verschieden sein können;

R' C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl;

n 1 bis 200,

sowie gewünschtenfalls Hydrolyse der noch in den Copolymeren enthaltenen Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen,

20 sowie Verwendung der Copolymeren als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/14878

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7	C08F267/04	C11D3/37	C08F222/08	C08F8/14
-------	------------	----------	------------	----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 945 473 A (NAT STARCH CHEM INVEST ; PEACH STATE LABS INC (US)) 29 September 1999 (1999-09-29) cited in the application paragraph '0047!; claim 1; example 5 —	1-13
A	EP 0 945 501 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29 September 1999 (1999-09-29) cited in the application claim 1; example 4 —	1-13
A	US 3 485 762 A (GOWER BOB G ET AL) 23 December 1969 (1969-12-23) cited in the application claim 1; example 1 — —/—	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

29 April 2004

10/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kraaij, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/14878

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29 August 1984 (1984-08-29) page 12, line 26-38; claims 1,9; example 1 page 5, line 43 -----	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 03/14878

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0945473	A	29-09-1999	AT AU AU CA CA DE EP EP JP JP US US	255627 T 2122599 A 2126899 A 2266255 A1 2266303 A1 69913227 D1 0945501 A1 0945473 A1 11310795 A 2000001521 A 6075093 A 6211299 B1	15-12-2003 07-10-1999 28-10-1999 24-09-1999 24-09-1999 15-01-2004 29-09-1999 29-09-1999 09-11-1999 07-01-2000 13-06-2000 03-04-2001
EP 0945501	A	29-09-1999	US AT AU AU CA CA DE EP EP JP JP US	6075093 A 255627 T 2122599 A 2126899 A 2266255 A1 2266303 A1 69913227 D1 0945501 A1 0945473 A1 11310795 A 2000001521 A 6211299 B1	13-06-2000 15-12-2003 07-10-1999 28-10-1999 24-09-1999 24-09-1999 15-01-2004 29-09-1999 29-09-1999 09-11-1999 07-01-2000 03-04-2001
US 3485762	A	23-12-1969	NONE		
EP 0116930	A	29-08-1984	DE AT CA DE EP ES JP US	3305637 A1 21254 T 1223883 A1 3460407 D1 0116930 A1 8500965 A1 59161407 A 4559159 A	23-08-1984 15-08-1986 07-07-1987 11-09-1986 29-08-1984 01-02-1985 12-09-1984 17-12-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/14878

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 7 C08F267/04 C11D3/37 C08F222/08 C08F8/14**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 C08F C11D**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**EPO-Internal, WPI Data, PAJ**

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 945 473 A (NAT STARCH CHEM INVEST ;PEACH STATE LABS INC (US)) 29. September 1999 (1999-09-29) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0047!; Anspruch 1; Beispiel 5 ---	1-13
A	EP 0 945 501 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29. September 1999 (1999-09-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 4 ---	1-13
A	US 3 485 762 A (GOWER BOB G ET AL) 23. Dezember 1969 (1969-12-23) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1-13 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifehaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

29. April 2004

10/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kraaij, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/14878

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 116 930 A (BASF AG) 29. August 1984 (1984-08-29) Seite 12, Zeile 26-38; Ansprüche 1,9; Beispiel 1 Seite 5, Zeile 43 -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP 03/14878

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0945473	A	29-09-1999		AT 255627 T AU 2122599 A AU 2126899 A CA 2266255 A1 CA 2266303 A1 DE 69913227 D1 EP 0945501 A1 EP 0945473 A1 JP 11310795 A JP 2000001521 A US 6075093 A US 6211299 B1		15-12-2003 07-10-1999 28-10-1999 24-09-1999 24-09-1999 15-01-2004 29-09-1999 29-09-1999 09-11-1999 07-01-2000 13-06-2000 03-04-2001
EP 0945501	A	29-09-1999		US 6075093 A AT 255627 T AU 2122599 A AU 2126899 A CA 2266255 A1 CA 2266303 A1 DE 69913227 D1 EP 0945501 A1 EP 0945473 A1 JP 11310795 A JP 2000001521 A US 6211299 B1		13-06-2000 15-12-2003 07-10-1999 28-10-1999 24-09-1999 24-09-1999 15-01-2004 29-09-1999 29-09-1999 09-11-1999 07-01-2000 03-04-2001
US 3485762	A	23-12-1969		KEINE		
EP 0116930	A	29-08-1984		DE 3305637 A1 AT 21254 T CA 1223883 A1 DE 3460407 D1 EP 0116930 A1 ES 8500965 A1 JP 59161407 A US 4559159 A		23-08-1984 15-08-1986 07-07-1987 11-09-1986 29-08-1984 01-02-1985 12-09-1984 17-12-1985

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**